

⑩特許公報

④公告 昭和46年(1971)10月21日

発明の数 1

(全6頁)

1

2

④芳香族ポリベンゾイミダゾールの改良重合法

⑪特 願 昭44—53864

⑫出 願 昭44(1969)7月9日

優先権主張 ⑫1968年7月9日⑬アメリカ 5
国⑭743314⑯発 明 者 エドワード・クラレンス・ケネヴ
イアメリカ合衆国ニュージャージー
州ノース・ブレインフィールド・マ 10
ーティンス・ウェイ185同 アンソニー・バーナード・コンシ
アトリアメリカ合衆国ニュージャージー
州チャタム・オーチャード・ロー 15
ド27⑰出 願 人 セラニーズ・コーポレーション
アメリカ合衆国ニューヨーク州ニ
ューヨーク・フィフス・アベニ
ュー522 20

代 理 人 弁理士 川瀬良治

発明の詳細な説明

本発明は芳香族ポリベンゾイミダゾールの製法に関するもので、さらに詳しく言えば、芳香族ポリベンゾイミダゾールの改良重合方法において、重合反応中に絶えず窒素を通し、かつその中の気圧は少なくとも大気圧と等しくしておくものである。

ポリベンゾイミダゾール、特に芳香族ポリベンゾイミダゾールは非常に高い温度安定性を特徴とする。これらは繊維や、フィルムやその他の広い用途の製品に成形することができ、これらは熱や、加水分解性の媒体および酸化性媒体による分解に対して大きな耐性を示す。

米国特許第3174947号明細書、およびフオーゲル(Vogel)らの、Journal of Polymer Science, 50巻、511—539頁

(1961年)等に記載の如く、芳香族ポリベンゾールは二段階、減圧法でつくることがでえる。自己縮合三官能性物質である場合の単量体、あるいは単量体類は、まず第一段階の熔融重合を行う。通常は、初期温度約200℃、および約0.5mm以下の圧力を用い、温度は30分あるいはそれ以上かけて約300℃まで徐々に上げる。第一段階でフォーム化して熔融重合したプレポリマーが生成してから、このプレポリマーを粉碎し、さらに生ずる粉末を第二段階の固体状態粉末重合反応を行うことによつて著しく高分子量の最終生成物を得る。通常は第二段階は約250℃以上の温度で、好ましくは少なくとも約350℃で、約0.7mm以下の圧力で数時間あるいはそれ以上の時間、行う。このような二段階減圧法では、芳香族ポリベンゾイミダゾールの重合の間に不溶性重合体種、即ちゲルおよび不溶物が過剰に生成することが見出されている。重合体を、たとえば紡糸あるいは流し込みドープ、あるいは溶液(これらは各々、フィラメントあるいはフィルムをつくるのに用いられるものであるが)をつくるのに適した溶媒中に溶解して、ゲルおよび不溶物の存在をきめる。不溶物という言葉の意味は、溶液化を試みた後でもそのものの形を保っている、即ち、粒状粒子であるような重合体の部分のことである。ゲルとはふわふわのゼラチン状外観をした高度に膨潤した重合体構造のことで、しばしば重合体溶液中では透明である。

紡糸あるいは流し込み用ドープ中にこれらの不溶性種が存在すると、紡糸あるいは流し込み操作の連続性が妨げられ、かつまた形成した繊維あるいはフィルムの均質性に悪影響を及ぼす。そのために、紡糸あるいは流し込み操作に使用する前に、この重合体溶液からゲルや不溶物を除去するため、費用と時間のかかる濾過を行う。

したがって、本発明の主たる目的は芳香族ポリベンゾイミダゾールの重合の改良方法を提供することである。もう一つの目的は、生成した重合体

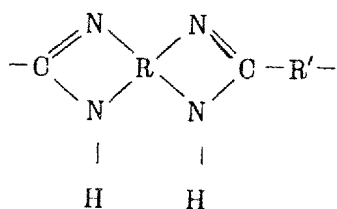
製品から得た重合体溶液が、これまでの技術による二段階減圧法でつくられる対応する重合体製品の溶液より不溶性種、即ちゲルおよび不溶物が少ないような芳香族ポリベンゾイミダゾールの製法を提供することである。以下の記述によつて、こ

れらおよびその他の目的が明らかとなるであろう。本発明によれば、実質的に酸素を除去した条件で、温度は約200℃以上で反応帯に窒素を絶えず通し、かつ反応帯中の圧力を少なくとも大気圧に等しく保つた重合反応帯内で芳香族ポリベンゾイミダゾールをつくる。

本発明の本質は、もし重合反応の間、反応帯に絶えず窒素を通じれば、重合反応を大気圧あるいはそれ以上の圧力下で行つても、二段階減圧法で得られる対応する重合体よりも実質的にゲルおよび不溶物含量が少ないような重合体をつくることのできるということを発見したことである。

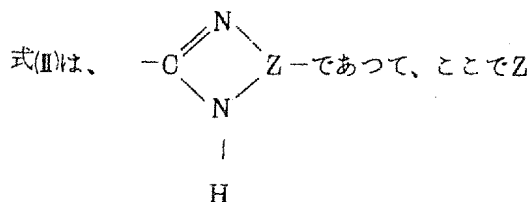
重合体のゲルおよび不溶物含量、あるいは他言すれば、重合体を適当な溶媒に溶解したとき溶液中に存在する不溶性種の量は、重合体「閉塞」(“Plugging Value”)という言葉で定量的に表すことができる。閉塞値とは、特定条件下に単位面積で無限時間に濾過し得る重合体の重量を示す。ここで用いた閉塞値は、まず濃硫酸(96~98%硫酸)でポリベンゾイミダゾールの7重量%溶液をつくり、25℃、1気圧でドイツ式A型ガラス紙フィルターを用いて濾過を行つてきめたものである。閉塞値は、濾過した重合体溶液のグラム数であるが、平方センチメートルあたりの重合体グラムで示される。値が大きいことは重合体溶液のゲルおよび不溶物含有量が少ないことを示す。

芳香族ポリベンゾイミダゾールは既知の複素環重合体の一種であつて、本質的には下式(I)および(II)の反覆単位から成つている。式(I)は、



である。ここで、Rは4価の芳香核であつて、ベ

ンゾイミダゾール環を形成している窒素原子は上記芳香核の隣接炭素原子、すなわちオルト炭素原子と結合している。Rは芳香環、およびピリジン、ピラジン、フラン、キノリン、チオフェン、およびピランといったような複素環からなる組の一つである。



は、芳香核の隣接する炭素原子と結合してベンゾイミダゾール環を形成している窒素原子を持つ芳香核である。

上記芳香族ポリベンゾイミダゾールで式(I)および(II)で示されるものなら、どれでも本発明の方法に従つてつくることができる。

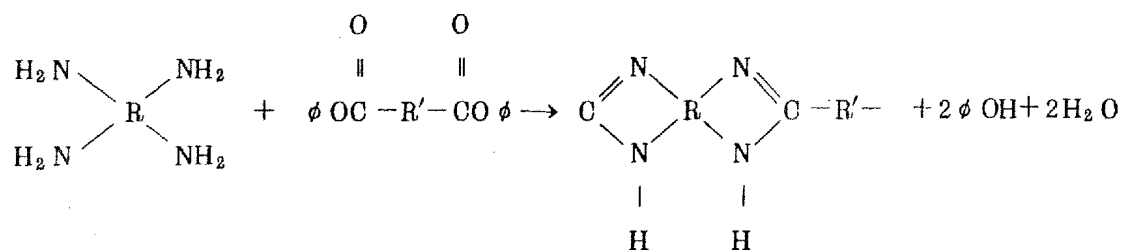
ここで参考として引用する米国特許第3174947号明細書で示されているように、式(II)の反覆単位を持つ芳香族ポリベンゾイミダゾールは、ただ一組のオルト位ジアミノ置換基と、芳香族、好ましくはフェニルの、カルボキシレートエステル置換基を持つような三官能性芳香族化合物を自己縮合することによつてつくることができる。この型の重合体の典型としては、フェニル-3・4-ジアミノベンゾエートを自己縮合して得られるポリ-2・5(b)-ベンゾイミダゾールがある。

上述特許にも記載されているように、式(I)の反覆単位を持つような芳香族ポリベンゾイミダゾールは、芳香核上に一對のオルト・ジアミノ置換基を持つような芳香族テトラアミン化合物と、ジカルボキシル化合物とを縮合して得ることができる。ここで、ジカルボキシル化合物は、(a)芳香族ジカルボン酸のジフェニルエステル、(b)ピリジン、ピラジン、フラン、キノリン、チオフェンおよびピランのような種類から選んだ環状化合物の炭素原子上にカルボキシル基を置換基として持つような、複素環ジカルボン酸のジフェニルエステル、および(c)芳香族ジカルボン酸の無水物、のような種類から選んだものである。

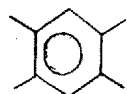
以下の式で、式(I)(RおよびR'は芳香族)の反覆単位を持つポリベンゾイミダゾールが生成する縮合反応を示す。

5

6

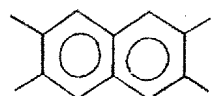


適当な R 芳香族残基としては



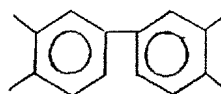
1・

2・4・5-フェニレンのような単一芳香環、



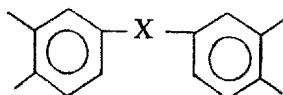
2・3・6・7-ナフチレン

のような多核縮合芳香環、および



3・3'・4・4'-ビフェニル

ンあるいは



O

||

(但し、Xは-O-, -S-, -S-, -OH₂-,

||

O

CH₃

H H

|

|

|

-C-, あるいは -C=C-) のような多核芳香

|

CH₃

環、がある。

芳香族 R' (二価) 残基も、テトラアミン置換 (四価) R 残基に関して上述したように、単一芳香環、縮合多核芳香環、あるいは多核芳香環でよい。

芳香族ジカルボン酸の対応するジフェニルエステル及び上記酸の無水物から誘導されるこれらの R' 芳香族化合物、およびテトラアミンでは、芳香核上にさらに小型の不活性置換基を置換してもよい。したがって、芳香核はさらにメチルあるいは 40 エチル置換基のような低級アルキル基、メトキシあるいはエトキシ置換基のような低級アルコキシ基、あるいは、オルト・ジアミノ活性中心と、あるいはカルボン酸活性中心との縮合の条件下で反応しないようなその他の類似小型置換基、を持つ 45

ていてもよい。種々のテトラアミンおよびジカルボキシル化合物の混合物を用いて共重合体をつくることもできる。

式(I)の反覆単位で、本発明の方法によつてつくることができるポリベンゾイミダゾールの例としては、

ポリ-2・2'-(m-フェニレン)-5・5'-

15 ビベンゾイミダゾール、

ポリ-2・2'-(ピリジレン-3''・5'')-5・

5'-ビベンゾイミダゾール、

ポリ-2・2'-(フリレン-2''・5'')-5・5'-

-ビベンゾイミダゾール、

20 ポリ-2・2'-(ナフタレン-1''・6'')-5・

5'-ビベンゾイミダゾール、

ポリ-2・2'-(ビフェニレン-4''・4''')-5・

5'-ビベンゾイミダゾール、

ポリ-2・2'-アミレン-5・5'-ビベンゾイ

25 ミダゾール

ポリ-2・2'-オクタメチレン-5・5'-ビベ

ンゾイミダゾール、

ポリ-2・6-(m-フェニレン)-ジイミダ

ゾベンゼン、

30 ポリ-2・2'-シクロヘキセニル-5・5'-ビ

ベンゾイミダゾール、

ポリ-2・2'(m-フェニレン)-5・5'-ジ

(ベンゾイミダゾール) エーテル、

ポリ-2・2'(m-フェニレン)-5・5'-ジ

(ベンゾイミダゾール) スルフィド、

35

ポリ-2・2'(m-フェニレン)-5・5'-ジ

(ベンゾイミダゾール) スルホン、

ポリ-2・2'(m-フェニレン)-5・5'-ジ

(ベンゾイミダゾール) メタン、

ポリ-2・2''(m-フェニレン)-5・5''-ジ

(ベンゾイミダゾール) プロパン-2・2' およ

びポリ-2・2''(m-フェニレン)-5・5''-ジ

(ベンゾイミダゾール) エチレン-1・2

(ここでエチレン基の二重結合は最終重合体中に残っている) などがある。

好ましくは、等モル量の単量体テトラアミンおよびジカルボキシル化合物を第一段階の熔融重合反応帯に導入し、ここで温度約200℃以上に、好ましくは少なくとも250℃で、さらに好ましくは約270～300℃に加熱する。反応は実質的に酸素のない雰囲気下中で、即ち、フォーム化したプレポリマーが生成するまでは酸素約20 ppm 以下で、好ましくは酸素約8 ppm 以下で行う。通常 $d1/g$ で表わした固有粘度が少なくとも0.1の、好ましくは約0.13～0.3のプレポリマーが得られるまで第一段階の重合を継続する。本明細書および特許請求で用いた固有粘度 (I. V.) は、25℃で9.7% H_2SO_4 100 ml 中の重合体0.4 g の溶液から求めたものである。

通常は少なくとも0.5時間で、好ましくは1～3時間を要して、第一段階の反応が終了してから、フォーム化したプレポリマーを冷却し、都合のよい方法で粉末にするかあるいは砕く。それから、この生成したプレポリマー粉末を第二段階の重合反応帯に導き、上述のように実質的に酸素のない条件で加熱して、上述のように測定したとき、好ましくは少なくとも0.6、たとえば0.8～1.1あるいはそれ以上の I. V. を持つようなポリベンゾイミダゾール重合体製品をつくる。

第二段階における温度は少なくとも250℃で、好ましくは少なくとも325℃で、さらに好ましくは約350～425℃である。第二段階の反応は通常少なくとも0.5時間を要し、さらに好ましくは約1～4時間あるいはそれ以上である。

これまでの技術の二段階法では、各反応帯で減圧(真空)を使用するのに対して、本発明の方法では少なくとも大気圧に等しい圧力、たとえば1～2気圧で、好ましくは大気圧を用いる。大気圧あるいはそれ以上の圧力を用いるために、各々のポリベンゾイミダゾール重合反応の間、各々の反応帯に絶えず窒素ガスを通す。フェノールや水のような揮発性副生成物が生じあるいは発生したときに、反応帯からこれらを除去するように、どのような簡便な方法でもよいが、窒素を反応帯の空間に通じる。

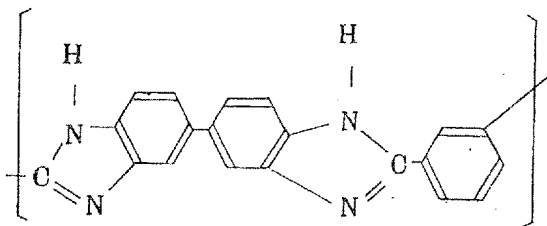
用いる窒素は実質的に酸素が存在しないことが必要で、即ち、酸素含量が約20 ppm 以下、好ましくは約8 ppm 以下、そしてさらに好ましくは酸素を含まないことである。標準状態、即ち、

の容積に対して約1～200%の範囲の流速で反応帯に窒素を通じる。窒素ガスは重合反応帯に室温で通してもよいし、あるいはもし必要なら反応温度に予熱しておいて通してもよい。

連続窒素気流と、各反応帯で少なくとも大気圧条件を用いることの結果として、生成ポリベンゾイミダゾール重合体は I. V. で表わした分子量が、二段階減圧法で得たものと匹敵するものであるが、ゲルおよび不溶物含量が少い。ゲルおよび不溶物含量が少ないので、適当な紡糸あるいは流し込み溶液をつくるのに要する濾過の程度が減少する。

上述の好ましい具体例で記載したことは、二つの反応帯で行う重合法についてのものであるが、たとえば、フォームが生成すると同時にこのフォームを砕き、あるいは粉末化したり、あるいは当該技術でよく知られているようにフォームの生成を抑制し、あるいは防止することによつて、本発明を一段階ポリベンゾイミダゾール重合法にも適用することができる。一段階法の反応条件は二段階法で用いたものとほとんど同じである。

以下の実施例と関連して本発明をさらに説明する。実施例1では好ましいポリベンゾイミダゾール重合体、即ち次のような反覆単位を持つポリベンゾイミダゾールを用いた。



実施例 1

化学量論量の純3・3'-ジアミノベンジジン(600 g)とイソフタル酸ジフェニル(891 g)とを、15ガロンの油加熱攪拌式ステンレス製反応器に仕込む。脱酸素した窒素で数回にわたつて反応器から全空気を除き、1時間あたり2標準立方フィートの定流速で窒素ガスを反応器に通し、反応器内の圧力はほぼ大気圧に保つ。油は

150℃に予熱して、40～50分間で290℃に加熱する。約260℃で、フェノールと水が発生してくる。かたまりが非常に粘稠になつたときに攪拌をやめ、290℃で90分間加熱して第一

第一段階での重合体は、カサ高いフォーム状をしており、固有粘度 0.24 であるが、粉碎し第二の 1 ガロンの電熱加熱攪拌式反応器に仕込む。この反応器の空間は同様に、脱酸素窒素で数回バージし、第二段階の反応の間中、1 時間あたり約 1.0 標準立方フィートの定常流で窒素を反応器に通じる。反応は同様に約一気圧で行う。このバッチを徐々に 385℃ まで上げ、この温度に 3 時間保つて反応の第二段階を完結させる。

最終ポリ-2・2'-(m-フェニレン)-5・5'-ビベンゾイミダゾールは固有粘度 0.89 および閉塞値 0.35 であることが分っている。

これまでの二段階減圧法 (約 0.7 mm Hg 以下) では、生成重合体は固有粘度 1.00 および閉塞値 0.15 である。通常は、本発明の方法によれば、生成する重合体は減圧法で得られる重合体の閉塞値よりも 3~20 倍又はそれ以上大きい閉塞値を持つ。

実施例 2

実施例 1 の第一段階の操作と同様にして化学量 20 論量の純 3・3'-ジアミノベンジジン (600 g) とテレフタル酸ジフェニル (891 g) とを反応させる。

この第一段階からの重合体は、カサ高いフォーム状をしており、固有粘度 0.2 であるが、粉碎し 25 て実施例 1 と同様に第二段階の反応器に仕込む。このバッチを徐々に 400℃ にまで加熱し、この温度に 2 時間保つ。

最終ポリ-2・2'-(パラフェニレン)-5・5'-ビベンゾイミダゾールは固有粘度 0.69 およ 30 び閉塞値 0.43 であることが分っている。このポリマーは硫酸に可溶である。

実施例 3

空気を抜いたフラスコ中に純 3・3'-ジアミノベンジジン (56.4 g)、無水フタル酸 35 (38.95 g) およびフェノール (12.5 g) を仕込み、窒素でバージして 225℃ にまで一時間かけて加熱し、次いで 290℃ にまで一時間半かけて加熱し、290℃ において一時間半保つ。

この第一段階からの重合体は、カサ高いフォーム状をしており、固有粘度 0.16 である。この重合体を粉碎して、第二段階の反応用フラスコに仕込み、385℃ に迄 3 時間かかつて加熱し、更に 385℃ に 3 時間保つ。

最終重合体は固有粘度 0.38 であり、その閉塞 45

値は 1.0 より大きい。

実施例 4

共重合の例

純 3・3'-ジアミノベンジジン (600 g)、5 イソフタル酸ジフェニル (89 g) およびイソフタル酸ジフェニル (802 g) を実施例 1 と同様にして第一段階の反応器に仕込み、加熱する。

この第一段階からの重合体は固有粘度 0.2 を有する。この重合体を粉碎して、実施例 1 と同様に第二段階の反応器に仕込み、加熱する。

最終重合体は固有粘度 0.9 および閉塞値 0.3 を有する。

実施例 5

一段重合法

3・3'-ジアミノベンジジン (243 g)、イソフタル酸ジフェニル (361 g) およびフェノール (350 g) を窒素バージ後の反応器に仕込み、加熱を始める。150℃ の温度においてこの反応器を再び窒素バージする。この加熱サイクルを大気から遮断された密閉容器中で続ける。約 1 時間たつて反応器の壁温が 250℃ に達すると、まもなく反応が始まつて壁温が 390℃ (圧力 525 Psi) に達する。ここで加熱を止め、15 分以上かけて圧力を徐々に抜き、大気圧とする。この点で 3 SCFH の窒素の流れを再び導入する。このあと 4 時間加熱する。

このようにしてえられたポリ-2・2'-(m-フェニレン)-5・5'-ビベンゾイミダゾールは固有粘度 0.71 の粉末状物質であり、その収率は 97.5% (収得量 338 g) である。

本発明の重合体を適当な溶媒、たとえば、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、あるいはジメチルスルホキシドに溶解して紡糸あるいは流し込み溶液をつくり、これらをフィラメントあるいはフィルムに成形することができる。延伸および加熱のような適当な後処理をして、このフィラメントを編んだり織つたりして著しく高い温度特性を持つ織物とすることができ、宇宙服、パラシュート、およびその他、といったようなものに適用するのに有用である。

上記明細において、本発明の原理、好ましい具体例、および操作様式を述べた。しかしながら、記載した以外の方法でも特許請求の範囲からは取れないものは、本発明で保護しようとしているものであることを理解しておく必要がある。

本発明の実施態様は次の通りである。

- (1) 実質的に酸素がない条件で、かつ温度が約200℃以上に保たれている重合反応帯で芳香族ポリベンゾイミダゾールを重合する方法において、反応帯に絶えず窒素を通し重合反応を少なくとも大気圧に等しい圧力で行うことから成る改良重合方法。
- (2) 上記(1)の方法において、得られる芳香族ポリベンゾイミダゾールはポリ-2・2'-(m-フェニレン)-5・5'-ビベンゾイミダゾールであり、反応帯の圧力は大気圧に等しく、かつ揮発性副生成物が生成すると同時に除去できるように、反応帯の容積に対して1分間に約1～200%の流速で反応帯の空間に絶えず窒素を通じるもの。
- (3) 第一段階の熔融重合反応を約200℃以上に保った反応帯で行つてフォーム化したプレポリマーをつくり、その後これに約250℃以上の温度に保った反応帯で第二段階の固体状態重合反応を行つて、製品の芳香族ポリベンゾイミダゾールをつくり、かつ両反応は実質的に酸素のない条件で行う芳香族ポリベンゾイミダゾールの重合法において、反応帯に窒素の連続気流を維持して、少なくとも大気圧に等しい圧力で両段階を行うことからなる改良。
- (4) 上記(3)の方法において、各帯域の圧力は大気圧であり、反応帯の容積に対して1分間あたり約1～200%の流速で窒素を通じるもの。
- (5) 第一段階の熔融重合反応を約200℃以上の温度に保たれた反応帯で行つて、フォーム化したプレポリマーをつくり、その後このものに約250℃以上の温度に保たれた反応帯で第二段階の固体状態重合反応を行つて製品の芳香族ポリベンゾイミダゾールをつくり、かつ両反応を実質的に酸素のない状態で行い、さらに揮発性副生成物が重合物質上の空間に発生する芳香族

ポリベンゾイミダゾールの重合法において、揮発性副生成物を反応帯から除去するように反応帯の空間に絶えず窒素を通しながら少なくとも大気圧に等しい圧力で両段階を行うことから成る改良。

- (6) 上記(5)の方法において、得られる芳香族ポリベンゾイミダゾールはポリ-2・2'-(m-フェニレン)-5・5'-ビベンゾイミダゾールであり、反応帯の圧力は大気圧に等しく、かつ揮発性副生成物が生成すると同時にこれらを除去するために、反応帯の容積に対して1分間あたり約1～200%の流速で反応帯の空間に絶えず窒素を通じるもの。
- (7) 上記(6)の方法において、最初の反応帯の温度を約270～300℃に保ち、生成するプレポリマーは固有粘度が少なくとも0.1のものであり、一方第二の反応帯の温度は約350～425℃に保ち、製品のポリベンゾイミダゾールが少なくとも0.6の固有粘度であるもの。

特許請求の範囲

- 1 実質的に酸素がない条件で、かつ温度が200℃以上に保たれている重合反応帯で、芳香族核上に一對のジアミノ置換基を有する芳香族テトラアミン化合物とジカルボキシル化合物とを縮合させるか、またはジアミノ置換基と芳香族カルボキシレートエステル置換基とを有する三官能性芳香族化合物を自己縮合させることからなる芳香族ポリベンゾイミダゾールの熔融重合方法において、反応帯に絶えず窒素を通し重合反応を少なくとも大気圧に等しい圧力で行うことを特徴とする改良重合方法。

引用文献

- 米国特許 3174947